

臭氧水对水产品中微生物的杀菌效果研究

郝淑贤, 李来好, 杨贤庆, 刁石强, 陈培基, 石红, 周婉君

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 广东广州 510300)

摘要 本文主要就新型杀菌技术-臭氧杀菌在产品加工过程中的应用进行初步探讨。结果表明臭氧水的半衰期随其浓度的降低而延长; 杀菌效果只有在高浓度且在流动状态时对水产品的才比较显著, 当浓度约为 11 mg/L 时, 作用 10min 杀菌能力达 85%以上, 而浓度提高到 30mg/L 以上时, 作用 5min 后杀菌能力可达 95%以上, 杀菌效力明显强于传统的次氯酸钠杀菌方式。

关键词: 臭氧水; 水产品; 微生物; 杀菌

Study of Ozone Water on Killing Microbial in Fishery Products

Hao Shu-Xian, Li Lai-Hao, Yang Xian-Qing, Diao Shi-Qiang Chen Pei-Ji, Shi Hong, Zhou Wan-Jun

(South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Science, Guangzhou 510300, China)

Abstract: The application of ozone water on fishery product was studied in this article. As the result shown, the half life of ozone (ozone concentration decreases by 50%) is prolonged with decreases of ozone concentration; satisfied sterilizing result can be gotten with high ozone concentrate in flowing condition. Result indicated that zone water concentration around 11 mg/L with 10min contact time killed 85% of microbial, water containing zone above 30mg/L with 5min contact time killed 95% of microbial, which have obvious superiority to sodium hypochlorite

Keywords: Ozone water; Fishery product; Microbial; Sterilizing

随着渔业养殖及捕捞技术的不断发展和我国对外贸易的进一步扩大, 水产品加工行业迅猛发展, 现已成为我国出口创汇的主要方式。但由于传统的生产工艺中常采用次氯酸钠杀菌、消毒, 其结果是造成氯残留污染问题, 而这些残留物对人体危害很大。与之相比, 臭氧水作为一种广谱、高效、快速的消毒剂, 具有其他消毒剂所不具备的最大优点, 即在短时间内还原成氧气, 不会残留任何有害的二次污染物。目前, 我国水产品加工业对此项技术的应用了解不多, 本文主要针对臭氧对水产品中细菌的杀灭状况作了一系列的实验, 以期该项技术在水产品行业中的推广提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 设备及原理

采用上海紫光三氧科技开发公司的臭氧发生器。型号为 CF-98-30, 臭氧产生量为 30g/h。该设备的工作原理是通过紫外线使氧分子分解并聚合成臭氧, 并

收稿日期: 2005-02-22

广东省重大科技兴海项目 (A200099H01), 农业结构调整重大技术研究专项 (2003-08-03A)

作者简介: 郝淑贤, 助理研究员, 硕士, 主要从事水产品加工与综合利用

通过高效气水混合装置, 产生高浓度纯净臭氧水。

1.2 臭氧水浓度测定

量取 200g/L 的碘化钾溶液 20mL, 加入碘量瓶中, 加臭氧水 100mL 加入硫酸(1:5)5mL, 混匀, 静止 5min 后, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 待溶液呈浅黄色时加入淀粉溶液几滴, 继续滴定至颜色消失为止, 计算臭氧浓度。

1.3 样品制备

罗非鱼、对虾购于广州大江苑菜市场。罗非鱼经前处理后制成罗非鱼片; 虾去头、去壳制成虾仁。

1.4 样品处理方法

处理时, 臭氧水的温度低于为 10℃, 将罗非鱼片或虾仁浸渍于臭氧水中, 一段时间后取出样品, 测定其细菌总数。实验重复三次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 臭氧水稳定性的测定

打开臭氧发生器一段时间后, 关闭机器, 测定臭氧浓度的降解情况, 时间间隔为 10min, 结果见表 1。

臭氧是一种具有强氧化作用的物质, 但不稳定, 在水中的浓度受多种因素影响, 随着时间的推移, 臭氧浓度下降。在纯水中臭氧水浓度越高, 其降解速度

越快。由表 1 可知, 试范围内, 臭氧浓度为 9.95mg/L 时, 经过 20min, 降解程度超过一半; 而臭氧浓度为 3.58 mg/L 时, 降解一半所需的时间超过 40 min; 此外有报道^[1]表明温度也会影响臭氧的溶解性, 通常情况下温度越低, 其溶解臭氧的能力越强。因此加工操作时应尽可能保持低温, 且臭氧应现制现用, 才可以更好的发挥其杀菌作用。

表 1 臭氧浓度的降解规律

Table.1 Decrease regulation for ozone concentration

时间(min)	臭氧浓度(mg/L)	降解率(%)
0	9.95	-
10	5.81	41.61
20	4.70	52.76
30	3.58	64.02
40	2.73	72.56
50	2.39	75.98
60	2.05	79.40
70	1.71	82.81
80	1.44	85.53

2.2 臭氧对水产品中细菌杀灭效果的研究

将鱼片或虾仁与臭氧水以 1:6 的比例置于不同浓度的臭氧水中, 其中臭氧浓度的单位为 mg/L, 作用时间为 5min, 测定其对上述两种产品的杀菌效果, 实验重复三次, 取平均值。结果如表 2 所示:

表 2 水产品加工过程中臭氧杀菌效果

table.2 Effect of ozone on killing microbial in fishery products

臭氧水浓度	0	0.55	1.14	1.78	3.87	6.13
(鱼)细菌总数(10^3)	29.5	34.4	15.8	13.2	11.9	9.25
杀菌率(%)	-	-	46.44	55.25	59.66	68.64
(虾)细菌总数(10^3)	59.1	55.3	27.1	24.8	20.8	17.7
杀菌率(%)	-	6.43	54.15	58.04	64.81	70.05

表 2 可知随臭氧浓度增加, 其杀菌能力增强, 但与臭氧单独作用于菌体溶液的杀菌效果存在较大差异^[2], 分析其原因与臭氧的灭菌机制有关。在杀灭细菌、霉菌类微生物时, 臭氧首先作用于细胞膜, 使细胞膜的构成受到损伤, 导致新陈代谢障碍并抑制其生长, 臭氧继续渗透破坏膜内组织, 直至菌体死亡^[3]。也就是说臭氧必须和菌体细胞充分接触, 使菌体细胞的有机质分解进而死亡。而在水产品加工过程中, 对于外来污染菌, 且依附于产品表层的, 臭氧可以充分发挥其杀菌优势。但水产品本身也是由有机质构成, 不可避免成为臭氧的分解对象, 因此臭氧杀菌技术对水产品本身或内部潜藏的菌体的杀菌效果未必同样有效。

2.3 臭氧作用时间对细菌灭效果的研究

为确定臭氧水作用时间对鱼片杀菌效果的影响, 将鱼片与臭氧水以 1:6 的比例在臭氧水中浸渍不同时间, 实验结果如表 3。

表 3 臭氧作用时间对细菌杀灭效果的影响

Table3 compare of ozone on killing microbial in different time

臭氧浓度(mg/L)	1.41	1.41	4.96	4.96
原始菌数(10^3)	10.5	10.5	11.6	11.6
作用时间(min)	5	10	5	10
杀菌后菌数(10^3)	4.55	4.40	4.05	65.08
杀菌率%	56.67	58.09	4.10	64.65

由表 3 可知用一定浓度的臭氧浸水泡鱼片, 随浸泡时间的延长, 并不能使臭氧的灭菌效果明显增加, 经过进一步验证发现, 如果采用静水浸泡, 臭氧的消耗极快, 浓度约为 5mg/L 的臭氧浸泡鱼片, 数分钟后其臭氧就已基本耗尽。秦诚^[4]等人通过流体浸泡实验也发现浸泡槽的臭氧水入口和出口的臭氧浓度差约为度 3~4mg/L, 说明随着水溶液的浊度的增加, 消耗在有机物分解方面的臭氧明显增加, 这就出现两个值得注意的问题: 其一, 臭氧水浓度必须达到一定值, 否则难以保证杀菌效果; 其二, 臭氧水必须是流动的, 或采用喷淋方式, 或使用机械化专用浸泡槽, 既使产品从低浓度向高浓度移动, 又有足够的处理时间, 以保证产品的杀菌效果。

2.4 高浓度臭氧流体对细菌杀灭效果的影响

将罗非鱼片及虾仁置于流动的高浓度臭氧水中, 臭氧水流量为 100ml/min, 观察其杀菌效果, 实验重复三次, 取平均值。结果见表 4。

表 4 高浓度流体臭氧水杀菌效果

Table.4 Effect of high concentrate ozone on killing microbial in flowing condition

鱼片	臭氧浓度(mg/L)	11.46		35.4	
	原始菌数(10^3)	10.6		14.0	
	作用时间(min)	5	10	2	5
	杀菌后菌数(10^3)	3.05	1.51	3.30	0.44
	杀菌率%	71.22	85.75	76.42	96.85
虾仁	臭氧浓度(mg/L)	11.85		30.23	
	原始菌数(10^5)	1.17		1.56	
	作用时间(min)	5	10	2	5
	杀菌后菌数(10^4)	2.91	1.22	2.36	0.54
	杀菌率%	75.13	89.57	84.87	96.34

由表 4 可知, 样品经上述臭氧水作用下, 随作用时间延长, 杀菌能力明显提高。这是由于臭氧水处于流动状态或采取喷淋方式时, 与样品作用的臭氧水始终处于较高的浓度, 同时臭氧水还起到冲洗的作用, 因此形成良好的杀菌效果。

2.5 与传统的杀菌方式比较

比较浓度为 18.8mg/L 的臭氧水与 100ppm 的次氯酸钠对水产品中细菌的杀灭效果, 作用时间为 15min, 结果见表 5。

(下转第 68 页)

表2 鱼腥草黄酮洗脱正交实验结果

实验号	乙醇浓度	乙醇用量	洗脱温度	洗脱率
1	1	1	1	83.2
2	1	2	2	86.2
3	1	3	3	85.8
4	2	1	2	91.4
5	2	2	3	96.7
6	2	3	1	95.1
7	3	1	3	94.4
8	3	2	1	92.7
9	3	3	2	96.9
K ₁	85.07	89.67	90.33	
K ₂	94.40	91.87	91.50	
K ₃	94.67	92.60	92.30	
R	9.6	2.93	1.97	

由表2知乙醇浓度是影响鱼腥草黄酮解吸的主要因素,水平2与水平3差别不大;其次乙醇用量,随着用量增加,洗脱率缓慢增加;温度这一因素在实验的水平范围影响较小。解吸操作的条件选为:乙醇浓度75%;用量为树脂体积的8倍;解吸温度20℃左右(室温条件)。

4 结论

4.1 鱼腥草中的黄酮类化合物可用沸水进行浸提,用大孔树脂分离纯化。该方法比较简单、实用、成本低、

提取率高。

4.2 用水作溶剂,煮沸浸提鱼腥草黄酮类化合物的工艺条件是:用10倍蒸馏水煮沸浸提15min,过滤,重复三次,提取率可达92.54%。

4.3 用乙醇洗脱树脂上吸附的黄酮化合物的参数为:8倍于树脂体积的乙醇,浓度为75%;解吸温度20℃左右。在这种条件下,洗脱率为94%左右。

4.4 洗脱液经沉淀去杂、减压浓缩、真空干燥,最后得到黄色粉末,其黄酮含量为45.8%。

参考文献

- [1] 华东师范大学等.植物学,下册,高等教育出版社,1982,309-310
- [2] 黄晓冬,刘剑秋,陈炳华等.赤楠茎叶果总黄酮提取与含量测定,泉州师范学院学报,2003,21(4):72-76
- [3] 张传部.桑叶及其保健饮料中总黄酮含量测定的研究,食品科技,2000,(2):51~53
- [4] 北京师范大学生物系生物化学教研室.基础生物化学实验,高等教育出版社,1982,187
- [5] 姚汝华.微生物工程工艺原理.华南理工大学出版社,1996,271
- [6] 上海市科学技术交流站.正交试验设计法.上海人民出版社,1975,210

(上接第73页)

表5 臭氧水与次氯酸钠杀菌效果比较

Table5 Comparison of ozone water on killing microbial to that of sodium hypochlorite

杀菌剂	原菌数(10 ⁴ 个/g)	残留量(10 ³ 个/g)	灭菌率(%)
臭氧(虾仁)	4.82	1.06	97.8
臭氧(鱼片)	4.88	2.10	95.7
氯法(虾仁)	4.90	14.2	71.0
氯法(鱼片)	5.05	16.4	67.5

由表5可见,臭氧消毒方式在效果上明显好于传统的氯法消毒,周向阳^[5]等人也通过实验证实了这一点。此外,在传统氯消毒过程中,多采用浸泡的方式,有效氯作用消失快,只在短时间内维持杀菌作用力,要想维持一定的杀菌力,必须提高消毒剂的浓度,而这样会使产品产生浓重的氯臭味道。如果按照臭氧水一样以流动水的方式进行消毒,大量的排放水必然造成严重的环境污染。而用喷淋或流动的臭氧水消毒,排放的臭氧水一方面会以很快的速度降解,另一方面排放的臭氧水在一定程度上也能对周围的环境起到净化作用^[6]。

3 小结

上述研究结果表明臭氧水消毒方式较传统氯法消毒具有明显的优势,但必须达到一定的浓度且采用喷淋或流水式消毒才可能达到良好的效果,该方法对于存在水产品表面的污染菌具有良好的杀灭效果。

参考文献

- [1] 王芳,刘育京,张文桥.臭氧水稳定性及杀菌性能的试验观察.中国水消毒学杂志(J),1999,16(2):69-73.
- [2] 陈贵春,赵越平,廖春.臭氧水杀菌效果的实验观察.医学动物防制(J),2002,18(2):96-97
- [3] 杨华明,易滨.现代医院消毒学[M].北京:人民军医出版社2002.
- [4] 秦诚,吴斌,齐震玉等.高浓度臭氧水在水产品加工过程中的应用.中国微生物学杂志(J).2001.13(2):81-82
- [5] 周向阳,迪红,沈隼等.臭氧对冻虾仁微生物的控制及其在生产应用的研究.海洋渔业(J),2003(2):25-28
- [6] 于瑞海,王如才.臭氧处理水技术原理及其在水产品养殖中的应用综述.海洋湖沼通报(J),1997(3):67-70